PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

02-269124 (43)Date of publication of application: 02.11,1990

(51)Int.CI.

CO7D241/42 C08F299/00

(21)Application number : 02-028505

CO8J 5/04

(22)Date of filing:

09.02.1990

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

(72)Inventor: TOBUKURO KUNIAKI ODAGIRI NOBLIYLIKI

(54) POLYPHENYLQUINOXALINE RESIN PREPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title prepolymer useful as fiber-reinforcing composite material for aerospace devices, having excellent moldability and further oxidation resistance without damaging improved heat resistance and water resistance, containing vinyl groups at both ends

CONSTITUTION: For example, (A) a vinyl groupcontaining glyoxalyl compound shown by formula I [Ar2 is only bond valence or group shown by formula II (R2 is CH2. O, CO. SO2 or S)], (B) a tetraamine shown by formula III [Ar1 are group shown by formula IV (n is 0-3; R1 is as shown for R2)] and (C) a bisphenylglyoxalyl compound shown by formula V are subjected to polycondensation in m-cresol to give the aimed prepolymer shown by formula VI.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration] [Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

◎公開特許公報(A)

塞奋體求 有

平2-269124

発明の数 1 (全3頁)

❸公開 平成2年(1990)11月2日

の発明の名称 ポリフェニルキノキサリン樹脂プレポリマ

②符 顧 平2-28505

②出 顧 昭59(1984)3月30日 ②特 顕 昭59~61074の分割

②発 明 者 戸 袋 邦 朗 **滋賀**県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業

②発明者 小田切 信之 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業 場内

⑦出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

明細

- 1. 発明の名称
- ポリフェニルキノキサリン樹脂プレポリマ
- 2. 特許請求の範囲
- (1) 一般式 [I] で扱わされる、両末端にビニル基を含有することを特徴とするビニル末端ポリフェニルを / キャリン雑誌 プレポリマ

z:1~10

R:: CH::、O、CO、SO::、S Ar:: 結合手のみか又は、R:: (R:: CH::、O、CO、SO::、S

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は耐熱性の優れたொ成形性ポリフェニル

キノキサリン樹脂に関する。さらに詳しくは、ポリフェニルキノキサリンプレポリマの両末端のビニル基によって付加重合する熱硬化型ポリフェニルキノキサリン樹脂に関する。 (従来技術)

近年の航空宇宙機器や電子産業の急速な適歩に 伴って、耐熱性高分子の需要は急速に伸びている。 特に電子産業における回路基板や航空宇宙器に おける改業機能複合材料などに代表される繊維協 化複合材料の伸展が考しい。そのため、耐熱性高 分子は繊維強化複合材料用のマトリックス樹脂と して、ますます重要性を高めて耐熱 性の優れた、かつ成形性の良い耐熱性高分子の明 研が強く影響されている。

ところで繊維強化複合材料用高耐熱性のマトリ ックス機能としてはポリイミド機能が低く使われ ている。そのためポリイミド機能に関して成形 性の改良や耐熱性の向上に関して機多の改良がな されている。しかし、ポリイミド機能は吸水性 大きいことや、高温下での耐酸化性が十分でない などの問題点を育している。そのためポリイミド 以外の各種の耐熱性高分子を繊維強化傾合材料用 のマトリックス樹脂として使用する試みがなされ ている。しかし、一般に耐熱性高分子は強化繊維 に樹脂が含浸しにくい、成形に高温、高圧が必要 などといった主として離成形性に起因して実用さ れるに至っていないのが異状である。

一方、ポリフェニルキノキサリン樹脂はUSP 3. 661.850などで古くから知られている
耐熱、耐水酸砂の優れた耐熱性高分子である。その
ため炭素繊酸砂化複合材料用のマトリックス樹脂
として研究されている(例えば、T. T. Serilliniellin」、J. Appl.Pilpe.Sci..17,3235(1973)など)。しかし、ポリフェニルキノキサリン樹脂も繊維への含浸性が悪い、ナウ消足できる高性能の複合材料が得られないという欠点を有している。そのため、ポリフェニルキノキサリン樹脂の成形性を改善・ポリフェニルキノキサリン樹脂の成形性を改善する試みがなされ

ノキサリン樹間プレポリマの岡末端に付加重会性の官能器を導入して、付加重合型ポリフェニルキノキサリン樹脂に改質したもので、アリンリック、アセチレン基を導入したもの(USP3、975、444)ニトリル基を導入したもの(SAMPE、Vol. 8、P114、1978)などが知られている。しかし、これらの樹脂はいずれも成形に300℃以上の高温が必要なため、成形温度の低下が重要な問題となっている。

(本発明の目的)

そこで本発明者らは、耐酸化性や耐水性の優れ た耐熱性高分子として知られているポリフェニル キノキサリン樹脂の成形性の改善に関して観象研 究した結果、本発明に到達した。

(本発明の構成)

すなわち、本発明者らはポリフェニルキノキサ リン樹脂プレポリマの両末端に付加度合性のビニ ル番を導入した、下記の一般式で表わされるビニ ル表権ポリフェニルキノキサリン樹脂プレポリマ

によって、ポリフェニルキノキサリン樹脂の優れ た耐熱、耐水性を摂うことなく、成形性の改善に 成功したのである。

$$\begin{array}{c} \text{HOTEOM} & \text{The property of the prope$$

(R: CH: O、CO、SO: S) ポリフェニルキノキサリンオリゴマの阿末畑に ビニル基を導入するためには、一般式(II) で扱 かされるビニル基合有グリオキサリル化合物が有 用である。

H₂ C = C H
$$A \cdot F = C - C$$
 (II)

ポリフェニルキノキサリン樹脂は、テトラアミンとグリオキサリル化合物から総合重合によって 得られるポリマーである。それ飲、本発明による 熱硬化型ポリフェニルキノキサリン樹脂は原料モ ノマとして一般式(II)で表わされるチトラアミ ンと一般式(IV)で表わされるチトラア、 オキサリル化合物と一般式(II)で表わされるビ

R1: CH2、O、CO、SO2、S ニル基合育化合物とから合成することができる。 本発明による無硬化塑ポリフェニルキノキサリ などの問題成を育している。そのためポリイミド 以外の各種の耐熱性高分子を繊維強化複合材料用 のマトリックス樹脂として健用する試みがなされ ている。しかし、一般に耐熱性高分子は強化繊維 に樹脂が含浸しにくい、成形に高型、高圧が必要 などといった主として難成形性に起因して実用さ れるに至っていないのが現状である。

一方、ポリフェニルキノキサリン樹脂はUSP 3. 661. 850などで古くから知られている 耐熱 計 が 性の 優れた 耐熱性 高分子である。その ため炭素繊維性 化複合材料用のマトリックス 観点 として研究されている (例えば、T. T. Serial ini et al , J. Appl , Polino, Sel. , 17, 3235 (1973) など)。しかし、ポリフェールキノ + サリン樹脂も繊維への含硬性が悪いた 一次 過程の 複動性が悪いため 成形性が悪いた かった 大切 漫足できる 高性能の 複合材料が得られないという欠点を有している。そのため、ポリフェニルキリ・サリン樹脂の成形性を改善する 試みがなされ マルる。これらの試みはいずれもポリフェニルキ

ノキサリン樹脂プレポリマの両束端に付加重合性の官能基を導入して、付加重合型ポリフェニルキノキサリン樹脂に改質したもので、アリシリファクまを導入したもの(USP3、9イ8、307)、マセチレン基を導入したもの(USP3、975、444)ニトリル基を導入したもの(SAMPE、Vol. 8、P114、1976)などが知られている。しかし、これらの樹脂はいずれも成形に30で以上の高温が必要なため、成形過度の低下が重要な機関となっている。

(本発明の目的)

そこで本発明者らは、耐酸化性や耐水性の優れ た耐熱性高分子として知られているポリフェニル キノキサリン樹脂の成形性の改善に関して頻忽研 充した結果、本発明に到達した。

(本発明の構成)

すなわち、本発明者らはポリフェニルキノキサ リン樹脂プレポリマの阿末端に付加重合性のビニ ル茜を導入した、下記の一般式で表わされるビニ ル変徴ポリフェニルキノキサリン樹脂プレポリマ

n:1~10

R₁ : CH₂ 、O、CO、SO₂ 、S A r₂ : 結合手のみか又は、R₂

(R₂: CH₂、O、CO、SO₂、S) ポリフェニルキノキサリンオリゴマの両末嫌に ビニル基を導入するためには、一般式(II)で表 わされるビニル基合有グリオキサリル化合物が有 用である。

$$H_2 C = CH$$

$$A \cdot C = CH$$

$$0 \quad 0 \quad 0$$

$$0 \quad 0$$

ポリフェニルキノキサリン機能は、テトラアミンとグリオキサリル化合物から総合重合によって得られるポリマーである。それ故、本発明による 熱硬化型ポリフェニルキノキサリン機能は原料モ シと一般式 [II] で表わされるデトラアリンと一般式 [IV] で表わされるピスフェニルグリオキサリル化合物と一般式 [II] で表わされるピ

R: : CH:、O、CO、SO:、S ニル基合有化合物とから合成することができる。 本類眼による無硬化型ポリフェニルキノキサリ